

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C02F 1/36, 1/48		A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/11908
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. April 1997 (03.04.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE96/01877		(74) Anwalt: BUTENSCHÖN, BERGMANN, NÖTH, REITZLE, GRAMBOW, KRAUS; Kurfürstendamm 170, D-10707 Berlin (DE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 25. September 1996 (25.09.96)			
(30) Prioritätsdaten: 195 37 497.5 25. September 1995 (25.09.95) DE		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, ARIPO Patent (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): THE NATIONAL ENGINEERING RESEARCH CENTER FOR URBAN POLLUTION CONTROL [CN/CN]; Tongji-University, Siping Road 1239, Shanghai 200092 (CN).			
(71)(72) Anmelder und Erfinder: GAO, Yuan [DE/DE]; Akazienstrasse 6, D-10823 Berlin (DE).			
(72) Erfinder; und		Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>	
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GAO, Tingyao [CN/CN]; Apartment 5, Tongji Xincun No. 341, Shanghai 200092 (CN). HAN, Baiping [CN/CN]; Apartment 401, Tongji Xincun No. 571, Shanghai 200092 (CN). ZHANG, Desheng [CN/CN]; Apartment 2, Tongji Xincun No. 613, Shanghai 200092 (CN). LI, Jie [CN/CN]; Apartment 2, Tongji Xincun No. 715, Shanghai 200092 (CN).			
(54) Title: PROCESS AND DEVICE FOR TREATING WATER CONTAMINATED WITH MICRO-ORGANISMS AND/OR HARMFUL POLLUTANTS			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR BEHANDLUNG VON MIT MIKROORGANISMEN UND/ODER SCHADSTOFFEN BELASTETEM WASSER			
(57) Abstract <p>The disclosure relates to a process for treating water contaminated with micro-organisms and/or harmful pollutants. A direct current is passed through the water between an anode and a cathode. The anode is provided with a coating containing titanium dioxide. The direct current is set to give a charge of 30 to 60 Coulomb per litre of water. The direct current has a catalytic effect promoting the loss of electrons from the titanium dioxide and the formation of oxygen radicals in the water. The process has a deposition effect promoting the disinfection of the water. The duration of that effect is proportional to the total electrical charge. The process also increases the quantity of dissolved oxygen in the water, which should be between 0.5 and 1.8 mg/l and is dependent specifically on the total charge in the water and on the anode material. Another effect of the process is a dramatic reduction in hard lime deposits on the cathode and in the water system as a whole.</p>			
(57) Zusammenfassung <p>Es wird ein Verfahren zur Behandlung von mit Mikroorganismen und/oder Schadstoffen belastetem Wasser beschrieben. Hierbei wird ein elektrischer Gleichstrom zwischen einer Anode und einer Kathode durch das Wasser hindurchgeführt. Die Anode weist eine Titandioxid enthaltende Beschichtung auf. Die Stärke des Gleichstroms wird so eingestellt, daß eine Ladungsmenge von 30 bis 60 Coulomb pro Liter Wasser erzeugt wird. Der Gleichstrom hat eine Katalysewirkung für den Austritt von Elektronen aus dem Titandioxid und für die Bildung von Sauerstoffradikalen im Wasser. Das Verfahren hat eine Depotwirkung für die Desinfektion des Wassers. Die Dauer der Depotwirkung ist proportional zu der elektrischen Ladungsmenge. Mit dem Verfahren wird auch eine Vermehrung des im Wasser gelösten Sauerstoffs erreicht. Diese soll zwischen 0,5 und 1,8 mg/l Wasser betragen und ist insbesondere von der Ladungsmenge im Wasser und dem Anodenmaterial abhängig. Weiterhin wird durch das Verfahren die Bildung von hartem Kalk an der Kathode sowie im gesamten Wassersystem stark herabgesetzt.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

- 1 -

Verfahren und Vorrichtung zur Behandlung von mit
Mikroorganismen und/oder Schadstoffen belastetem
Wasser

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1 sowie eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens.

10

Es sind verschiedene Verfahren zur Desinfektion von Wasser bekannt. Die Desinfektionswirkung der Elektrolyse wird auf verschiedene Wirkungsmechanismen zurückgeführt. Grundsätzlich kann eine Einteilung in zwei Verfahrensprinzipien, die physikalische und die chemische Desinfektion erfolgen. Die Konstruktion der

15

Reaktoren und die Elektrodenmaterialien unterscheiden sich je nach dem angewendeten Verfahrensprinzip.

Zu den physikalischen Wirkungsweisen zählen:

20

1. Desinfektion aufgrund der Temperaturerhöhung des Wassers. Die Temperaturerhöhung kann auf den

- 2 -

elektrischen Widerstand des Wassers, der Elektroden oder der Grenzschicht zwischen Elektroden und Wasser hervorgerufen werden.

- 5 2. Desinfektion aufgrund des direkten Kontakts der Mikroorganismen mit den Elektroden. Die Desinfektion wird meist auf Kontakt der Mikroorganismen mit der Anode und auf Elektronenabgabe der Mikroorganismen zurückgeführt (US 4 384 943; EP 0 175 123 B1).
- 10 3. Zusammenstoß und Zerschlagung von Mikroorganismen aufgrund von Ionenbewegungen im Wasser während der Elektrolyse.
4. Zerstörung der Mikroorganismen durch Induktion in einem elektrostatischen Feld.

15

Zu den chemischen Wirkungsweisen zählen:

5. Desinfektion durch Chlor, das an der Anode durch Oxidation von Chlorid entsteht (z.B. US 3 873 438). Das Patent 2 311 504 beschreibt die Bildung von atomarem Chlor aus Chlorid, das zu ClO^\bullet reagiert.
- 20 6. Desinfektion durch Chlordioxid, das z.B. bei Zugabe von Chlorit unter Elektrolyse entsteht (US 2 163 793).
- 25 7. Desinfektion durch naszierenden Sauerstoff, der an der Anode durch Oxidation von Wasser entstehen kann (EP 0 175 123 B1).
8. Desinfektion durch Hydroxylradikale, die während der Elektrolyse erzeugt werden können (DE 3 428 582 A1). Durch entsprechendes Material der Anode kann die Hydroxylradikalbildung gefördert werden.
- 30 9. Nutzung der oligodynamischen Wirkung von Silberionen. Silber wird durch die langsame Auflösung einer Elektrode freigesetzt (US 3 936 364);
- 35

- 3 -

Österreichische Patentschrift 138152).

Die Wirkung einer Desinfektionsanlage, die nach dem Elektrolyseverfahren arbeitet, kann häufig nicht auf eine einzelne Ursache zurückgeführt werden. Stoner et al. (US 4 384943) postuliert für sein Patent die Wirkung von elektrochemisch hergestellten Desinfektionsmitteln (wie Ozon, Chlor) und Zerstörung der Mikroorganismen durch Kontakt mit der Anode.

Die physikalischen Mechanismen wirken erst nach einer Reaktionszeit von mehreren Minuten. Um eine ausreichende Desinfektion sicherzustellen, muß das zu behandelnde Wasser für diese Zeit im Reaktor verweilen. Der Energieaufwand, um eine ausreichende Desinfektion durch physikalische Wirkungsmechanismen zu erreichen, ist sehr hoch. Deshalb werden Verfahren, die nach physikalischen Wirkungsmechanismen arbeiten, in der Praxis nur in seltenen Fällen eingesetzt.

Das Ausmaß der chemischen Wirkungsmechanismen ist stark vom verwendeten Elektrodenmaterial und der Zellenkonstruktion abhängig. Durch die elektrolytische Chlorerzeugung entstehen die bekannten Probleme der Wasserchlorung. Zudem sind hohe Chlorkonzentrationen (0,1 % bis 1,5 % Chlorid; Patent Nr. 2 311 504) erforderlich, um eine ausreichende Desinfektion zu erreichen. Mehrere Elektrolyseverfahren sind durch Beschränkung der Elektrodenlebensdauer aufgrund korrosiver Eigenschaften der Elektrolyte für die Praxis wirtschaftlich uninteressant. Die Erzeugung sowie Stabilisierung von Hydroxylradikalen bedarf einer Beschichtung der Anode mit Bleidioxid (DE 3428 582 A1). Ein Einsatz beispielsweise in der Trinkwasserbehandlung wäre aufgrund des Bleis nicht möglich.

- 4 -

Ein anderes relevantes Verfahren ist neben der Elektrolyse der Einsatz von Titandioxid. Seit über zwanzig Jahren ist bekannt, daß Titandioxid unter Einwirkung von UV-Strahlung desinfizierend wirkt. Titandioxid nimmt als Halbleiter Energie der UV-Strahlung (oder aus Licht) auf. Die Elektronen der Atome an der Halbleiteroberfläche werden dadurch aktiviert und diese Kombination von Titandioxid und UV-Strahlung wirkt desinfizierend. Nachteile des Verfahrens sind die offene Bauform sowie die lange Behandlungsdauer auch bei geringer Wassermenge. Das Verfahren wurde beispielsweise für Waschbecken eingesetzt.

Die magnetische oder elektrostatische Behandlung von Wasser gegen die Bildung von hartem Kalkstein (auch physikalische Wasserbehandlung genannt) hat zwar in vielen Anwendungen ihre Wirksamkeit gezeigt, aber die Wasserhärte bleibt nach der Behandlung unverändert und die kalkbildenden Elemente existieren weiter im Wasser und können bei einer Temperaturänderung oder unter anderen ungünstigen Bedingungen wieder zu Kalkstein werden. Die herkömmlichen elektrolytischen Behandlungen gegen Kalk benötigen eine hohe Stromstärke. Daraus resultieren ein großer Energiebedarf und technische Probleme wie Gasbildung, Kalkablagerung an Kathoden und dergleichen. Bisher wurde das Problem der Kalkablagerung an der Kathode durch Umpolen der angelegten Spannung an der Anode und der Kathode gelöst. Wenn jedoch die beiden Elektroden unterschiedliche Materialien besitzen, ist Umpolen nicht geeignet.

Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Behandlung von mit Mikroorganismen und/oder Schadstoffen belastetem Wasser, insbesondere

- 5 -

zur Desinfektion und/oder Verhinderung der Abscheidung von hartem Kalk an der Kathode sowie im gesamten Wassersystem, bei dem zwischen einer Anode und einer Kathode ein elektrischer Strom durch das Wasser hindurchgeführt wird, anzugeben, das einen geringen Energieverbrauch hat und auch für die Behandlung großer Wassermengen geeignet ist. Außerdem sollen die Chlorgas-Erzeugung und die damit verbundenen bekannten Probleme der Holoformenbildung minimiert werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch die im kennzeichnenden Teil des Anspruchs 1 angegebenen Merkmale. Vorteilhafte Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sowie auch zweckmäßige Vorrichtungen zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Dadurch, daß eine mit einer Titandioxid enthaltenden Beschichtung versehene Anode verwendet wird, daß die Stärke des Gleichstroms so eingestellt wird, daß eine Ladungsmenge von 30 bis 60 Coulomb pro Liter im Wasser erzeugt wird, und daß eine Vermehrung des gelösten Sauerstoffs um 0,5 mg/l bis 1,8 mg/l im Wasser durch entsprechende Wahl des Anodenmaterials erreicht wird, wird eine katalytische Wirkung für den Austritt von Elektronen aus der Titandioxid enthaltenden Beschichtung der Anode erhalten. Es werden Elektronen des Halbleiters Titandioxid durch den elektrischen Strom für die Bildung von Sauerstoffradikalen an der Grenzschicht $\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ aktiviert. Es wird praktisch eine Elektrolyse-Konstruktion zur elektrischen Stromversorgung von TiO_2 verwendet, wobei sich das TiO_2 an der Grenzschicht Anode-Wasser befindet. Eine Elektrolyse findet jedoch nur in geringem Umfang statt, während der nützliche Anteil der zugeführten Energie

- 6 -

5 dazu verwendet wird, daß die Elektronen an Atomen,
Ionen oder Molekülen, die im Wasser oder an der Anodenoberfläche vorliegen, mittels direkter elektrischer Energiezufuhr anstelle der Energiezufuhr durch
10 Licht oder UV-Strahlung auf einen höheren Energiezustand gebracht und dadurch aktiviert werden. Die so aktivierten Atome, Ionen und Moleküle bilden Sauerstoffradikale, die zur Desinfektion, Entgiftung, Ental-
15 gung, Desodorierung, Flockung, Verhinderung von Kalkabscheidungen durch Bildung von weichem Kalk an der Kathode und als Katalysator zur Verstärkung der Wirkung von zugesetzten Oxidationsmitteln wirken. Obwohl der Aktivierungszustand nur sehr kurze Zeit
20 (ca. 10^{-6} s) Bestand hat, wurde festgestellt, daß die genannten Wirkungen im Wasser noch mehrere Stunden oder sogar Tage lang nach der Behandlung anhalten. Diese sogenannte Depotzeit verlängert sich mit der Zunahme der im Wasser erzeugten elektrischen Ladung und beträgt beispielsweise bei einer Ladungsmenge von
60 Coulomb pro Liter Wasser mehrere Tage.

Die an die Elektroden angelegte Dauergleichspannung sollte die Überwindungsspannung gegen die sogenannte elektromotorische Kraft nicht wesentlich überschreiten, so daß die Gasbildung von O_2 und Cl_2 an der Anode
25 durch Elektrolyse noch gering ist. Die O_2 -Zunahme beträgt typischerweise weniger als 1 mg/l in fließendem Wasser. Eine Sauerstofferzeugung ist auch erwünscht, da durch die Aktivierung auch freie Sauerstoffradikale entstehen, die zu der desinfizierenden Wirkung beitragen. Sauerstoffradikale sind Radikale
30 vom Typ Hyperoxid, Hydroxyl, OR- oder O-OH, O-O-OH und O-O-R (R = organischer Rest), die bei ihrer Rekombination gegebenenfalls Singulett-Sauerstoff erzeugen.
35

- 7 -

Es ist ausreichend, daß die Erhöhung des Sauerstoffgehalts des Wassers aufgrund der Elektrolyse unterhalb 1/10 der Sättigungsgrenze für die Aufnahme von Sauerstoff ist. Bei 10° C, 1 bar beträgt die Sättigungsgrenze 11,23 mg/l. Die hierfür erforderliche Ladungsmenge liegt zweckmäßig zwischen 30 und 60 Coulomb/Liter Wasser, wobei diese von der Wasserqualität und dem Wirkungsanforderungen abhängig ist. Die Stromdichte an der Anode beträgt zwischen 1 mA/cm² und 20 mA/cm², insbesondere zwischen 4 mA/cm² und 10 mA/cm².

Die angelegte Spannung ist von der Anordnung und Form, dem Material, der Oberflächenbeschaffenheit und dem Abstand der Elektroden sowie der Leitfähigkeit, Durchflußmenge und Temperatur des Wassers abhängig und liegt vorteilhaft im Bereich von 2 V bis 36 V, bevorzugt zwischen 2,5 V und 8 V.

Die Erzeugung von Sauerstoffradikalen ist ein Vorgang, bei dem die Elektronen von TiO₂ durch Zuführung elektrischer Energie auf ein Niveau höherer Energie springen, wobei durch Übertragen der Aktivierung von Elektronen im Wasser die Entstehung ungepaarter Elektronen an Sauerstoffatomen, -molekülen und -ionen im Wasser ermöglicht wird. Da die Elektronenzufuhr und -aktivierung an der TiO₂-Schicht durch den elektrischen Strom viel direkter erfolgt als durch eine Licht/UV-Bestrahlung, ist der dadurch erzielte Wirkungsgrad höher und schneller erreichbar (Katalysewirkung des Gleichstroms).

Die Wirkung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird nicht nur an der Anode erhalten, sondern im gesamten stromdurchflossenen Bereich des Wassers. Wenn der

- 8 -

Wasserraum durch eine Membran in einen Anoden- und einen Kathodenbereich geteilt wird, werden Keime in beiden Bereichen abgetötet.

5 Um die Wirkung der aktivierten Elektronen zu verstärken, kann das erfindungsgemäße elektrochemische Verfahren zusätzlich mit einem physikalischen Verfahren durch Einwirkung eines elektrostatischen oder magnetischen Feldes vorbehandelt werden. In dem elektro-
10 statischen oder magnetischen Feld wird das Wasser möglichst senkrecht zur Feldrichtung transportiert. Dadurch wird Sauerstoff polarisiert und damit verstärkt aktiviert, da er die Eigenschaft eines paramagnetischen Diradikals besitzt.

15 Zusätzlich empfiehlt sich eine Behandlung des Wassers mit Ultraschall. Durch diesen können relativ große Keimklumpen zerschlagen werden. Damit werden auch die in Schutzhüllen oder in großen Keimen versteckten
20 Bakterien wie Legionellen abgetötet.

Das Material der Anode besteht aus Titan, das einer speziellen und wiederholten Wärmebehandlung (über
25 30mal mit jeweils über 900 °C) unterzogen wurde und daher eine wesentlich dickere TiO_2 -Schicht aufweist als eine normale Titananode für Elektrolyse. Weiterhin soll die Anode an der Oberfläche neben Titandioxid auch einen bestimmten Anteil von Iridium und Kobalt enthalten. Durch diese Zusammensetzung der
30 Anodenoberfläche kann die gewünschte Sauerstofferzeugung im Wasser erhalten werden. Außerdem wird durch eine erhöhte Sauerstoffbildung die Entstehung von Chlorgas herabgesetzt, das ein Konkurrenzprodukt zu Sauerstoff an der Anode ist.

35

- 9 -

Vorteilhaft besteht die Kathode aus Zink oder ist mit Zink beschichtet. Da Zink eine hohe Überspannung für Wasserstoffgas hat, wird dessen Entstehung minimiert. Zusätzlich kann die Kathode in Form eines Gitternetzes oder Lochbleches ausgebildet sein, so daß ein Anhaften entstandener Gase weitgehend verhindert wird.

Insbesondere bei hochbelasteten Abwässern kann diesen zusätzlich ein Oxidationsmittel zum Beispiel in Form von Wasserstoffperoxid, Chlordioxid oder technisch reinem Sauerstoff beigegeben werden. Durch diese zusätzliche Zudosierung von Sauerstoff kann der Anteil der aktivierten Komponenten im Wasser erhöht werden.

Da durch das erfindungsgemäße Verfahren die Wirkung der zugesetzten Oxidationsmittel verstärkt wird, kann der Bedarf an Chemikalien herabgesetzt werden.

Es wurde auch festgestellt, daß durch das erfindungsgemäße Verfahren die Oberflächenladungen von Kolloiden im Wasser verändert werden. Dadurch wird die Abstoßung der Kolloide untereinander verringert und die Reichweite des dadurch entstehenden Grenzpotentials wird reduziert. Dies fördert die Flockung der Kolloide und setzt damit den Einsatz von Flockungsmitteln herab.

Bei einer Wassertemperatur oberhalb ca. 65° C tritt die Übersättigung von Kalziumkarbonat im Wasser besonders stark auf. Dessen Kristalle können dann in großer Menge in unterschiedlicher Größe, Dichte und Ausscheidungsform an der Wasseroberfläche, schwebend im Wasser, sedimentierend oder an der Heizfläche oder anderen Flächen haftend als Kalk existieren. Das er-

- 10 -

findungsgemäße Verfahren hat auf die Kalkabscheidung aus dem Wasser die folgenden Wirkungen. Bei höheren Temperaturen werden einige der im Wasser löslichen Ionen als Kalkstein an der Kathode ausgeschieden, jedoch in einer weichen, lockeren Kristallisationsform. Die weichen Kalksteine sedimentieren, lagern sich aber nicht auf den nachgeschalteten Heizflächen ab, sondern sammeln sich am Boden des Reaktors und können durch ein Entschlammungsventil abgeführt werden. Im Raumtemperaturbereich existieren durch die erfindungsgemäße Behandlung viele aktivierte Ionen, die untereinander große Anziehungskräfte im Wasser haben. Der Sättigungsgrad der Lösung wird so reduziert, daß die Ausscheidung von Kalkstein im nachfolgenden Wassersystem erschwert wird.

Für die Verhinderung von Kalkstein liegt die optimale Stromdichte bei etwa $1/20$ bis $1/4$ der für die Desinfektion erforderlichen Ladungsmenge bzw. Stromdichte, d. h. etwa zwischen $0,01 \text{ mA/cm}^2$ und 2 mA/cm^2 , vorzugsweise zwischen $0,05 \text{ mA/cm}^2$ und $0,8 \text{ mA/cm}^2$. Zur Erzielung einer optimalen Desinfektion sowie einer optimalen Kalkverhinderung kann gegebenenfalls eine periodische Umschaltung zwischen den jeweils günstigsten Stromdichtewerten durchgeführt werden. Bei normaler Stromdichte tritt eine Kalkablagerung an der Kathode auf. Erhöht man die Stromdichte des Gleichstroms sprunghaft auf das etwa 4- bis 10-fache, dann löst sich der Kalk wieder von der Kathode. Diese Wirkung beruht vermutlich auf einer verstärkten Gasbildung (H_2) an der Kathode. Beträgt die normale Stromdichte beispielsweise 4 mA/cm^2 , so können die Kalkablagerungen an der Kathode durch sprunghafte Erhöhung auf etwa 20 mA/cm^2 für mehrere Minuten beseitigt werden. Dieser Vorgang wird etwa im Tagesabstand wiederholt.

- 11 -

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich auf stehendes als auch auf fließendes Wasser anwenden. Es sind Durchsätze bis zu mehreren hundert Kubikmetern pro Stunde möglich. Die Behandlungsdauer beträgt vorzugsweise etwa 10 s; es können jedoch beispielsweise auch 3 s ausreichend sein.

Vorteilhaft wird das erfindungsgemäße Verfahren in einem Reaktor durchgeführt, in welchem eine Drallströmung des Wassers erzeugt wird. Die Drallströmung erzeugt beim Durchgang durch ein elektrostatisches oder magnetisches Feld eine örtliche Strömung annähernd senkrecht zu der Feldrichtung, auch wenn die Hauptströmungsrichtung parallel zu der Feldrichtung orientiert ist. Bei geringer Durchflußmenge erzeugt Drall eine stabile Strömung ohne Schichtenbildung und unerwünschte Konvektionsströmungen. Durch den Drall ist die Funktion des Reaktors unabhängig von seiner räumlichen Lage und es werden die örtliche Strömungsgeschwindigkeit erhöht und der Durchgangsweg im Reaktor verlängert.

Durch eine spezielle Ausformung der Anodenoberfläche, zum Beispiel durch Riffelung, wird die örtliche Turbulenz erhöht und damit der Stofftransport von und zu der Anodenoberfläche gefördert. Zusätzlich wird vorteilhaft die Oberfläche der Anode vergrößert. Die Anode und Kathode können auch aus einem Gitternetz, Sieb oder Lochblech bestehen, die rohrförmig, halbkugelförmig oder plattenförmig sind.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von in den Figuren dargestellten Ausführungsbeispielen näher erläutert. Es zeigen:

- 12 -

Fig. 1 eine Illustration des Arbeitsbereiches des erfindungsgemäßen Verfahrens,

Fig. 2 ein Diagramm zur Darstellung der Abhängigkeit des Desinfektionsgrades und der Vermehrung des gelösten Sauerstoffs von der elektrischen Ladungsmenge für ein Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens, und

Fig. 3 bis 10 verschiedene Reaktoren zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Die Kennlinie in Fig. 1 zeigt die Abhängigkeit der Stromdichte von der angelegten Elektrodenspannung für eine bestimmte Elektrodenanordnung. Der punktiert umrandete Bereich I ist etwa der Arbeitsbereich des erfindungsgemäßen Verfahrens, während der punktiert umrandete Bereich II etwa der Arbeitsbereich für herkömmliche Elektrolyseverfahren ist.

Fig. 2 zeigt die Ergebnisse eines Ausführungsbeispiels des erfindungsgemäßen Verfahrens. Bei diesem Verfahren wurden die folgenden Schritte durchgeführt:

- a) Vorbereitung des zu behandelnden Wassers (Originalwasser)
Leitungswasser wird zunächst durch einen Aktivkohle-Filter behandelt, um mögliche organische Stoffe und freies Chlor zu absorbieren. Dadurch gelangen natürliche Keime aus dem Filter ins Wasser. Durch einen DPD-Test wurde festgestellt, daß in dem Wasser kein freies Chlor mehr vorhanden war. Zusätzlich werden im Labor gezüchtete

- 13 -

Coli-Bakterien ins Wasser gemischt. Die gesamte Keimkonzentration im Wasser beträgt über 10^5 Stk. bis 10^8 Stk. pro ml.

5 b) Wasserparameter
 Wassertemperatur: 20 °C, Wasserleitfähigkeit:
 $0,5 \times 10^3 \mu\text{s}$, pH-Wert: ca. 7

10 c) Messung des gelösten Sauerstoffs
Online-Messung mit einer Sauerstoffelektrode

15 d) Mikrobiologische Untersuchung
Als Meßergebnis ist die Gesamtzahl der kolonie-
bildenden Einheiten (KBE/ml) dargestellt, die
mit Hilfe des Oberflächenverfahrens auf Casein-
pepton-Sojamehlpeton (CS-Agar) mit einer Bebrü-
tungstemperatur von 36 °C nach 24 Stunden ermit-
telt werden.

20 Wasserproben werden unmittelbar vor und nach der
Behandlung am Zu- und Ablauf des zu patentierenden
Gerätes entnommen und innerhalb 20 Minuten
mikrobiologisch untersucht. Die Reaktionszeit
des Wassers beträgt ca. 9 Sekunden. Dies ist die
25 Zeit, die das Wasser benötigt, um vom Zulauf
durch das Gerät zum Ablauf zu strömen. Die Des-
infektionswirkung oder Keimreduktionsrate wird
wie folgt definiert:

$$\text{Desinfektionswirkung} = (\text{Zulaufskeimzahl} - \text{Ab-} \\ \text{laufskeimzahl}) / \text{Zulaufs-} \\ \text{keimzahl}$$

Wie Fig. 2 zeigt, steigt die Zunahme des gelösten Sauerstoffs kontinuierlich mit wachsender Ladungsmenge im Wasser an und ein Desinfektionsgrad von 100 %

- 14 -

wird bereits bei etwa 20 Coulomb/Liter Wasser erreicht. Eine größere Ladungsmenge kann daher den Desinfektionsgrad nicht mehr erhöhen; jedoch nimmt mit der Ladungsmenge die Dauer zu, in der die Desinfektionswirkung nach der Behandlung anhält (Depotzeit).

Das Verfahren wird so eingestellt, daß das Produkt aus Stromdichte an der Anode und elektrischer Ladungsmenge konstant ist. Ändert sich das Wasservolumen pro Zeiteinheit, so muß die Stromstärke proportional verändert werden. Es ist daher ausreichend, die Stromstärke und den Wasservolumenstrom zu messen. Die Größe der Konstanten ist von der Wasserqualität und den Anforderungen an die Behandlung abhängig.

Bei einem zweiten Ausführungsbeispiel wurde die Desinfektion mit Depotwirkung für Wasser ohne Chlorid ermittelt. Hierbei wurden die folgenden Schritte durchgeführt:

- a) Zubereitung von Wasser ohne Chlorid: **Wasser (a)**
Destilliertes Wasser wurde mit verschiedenen Salzen gemischt und danach die angegebenen Konzentrationen gemessen:

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	100 mg/l
MgSO_4	60 mg/l
NaHCO_3	60 mg/l

Das Wasser (a) ist keimfrei.

- b) Behandlung des zubereiteten Wassers (a): **Wasser (b)**
Das wie oben zubereitete Wasser (a) wurde durch das zu patentierende Gerät mit einer Stromdichte von 2 mA/cm² an der Anode behandelt.

- 15 -

c) Coli-Bakterien wurden zu Wasser (a) gemischt:
Wasser (c)

5 d) Wasser (c) wurde mit der gleichen Menge Wasser
(b) gemischt: Wasser (d)

10 e) Mikrobiologische Untersuchung und Vergleich Wasser (c) mit Wasser (d)
Mit der gleichen Methode wie in Beispiel 1d)
wurde im Vergleich von Wasser (c) mit Wasser (d)
in mehreren Versuchen eine Keimreduzierung von
99,9 % bis über 99,99 % registriert.

15 Fig. 3 stellt einen Reaktortyp in Form eines senkrecht stehenden Zylinders mit einem Zufluß 1 und einem Abfluß 2 für das Wasser sowie einem Entschlammungsventil 3 an der Unterseite dar. Es ist wichtig, daß der Zufluß 1 immer unterhalb des Abflusses 2
20 liegt. Das Entschlammungsventil 3 wird benötigt, um den sedimentierten Kalk aus dem Reaktor zu entfernen und um Wasser aus dem Reaktor abzulassen, damit bei ausgeschalteter Gleichspannungsquelle 4 eine durch die elektromotorische Kraft bewirkte Korrosion verhindert wird. Der Außenmantel des Reaktors, dessen
25 Innenseite mit Zink beschichtet ist, besteht aus Edelstahl und stellt die Kathode 5 dar. Die Anode 6 ist ein konzentrischer Stab oder ein Rohr. Die Spannung U_1 der Gleichspannungsquelle 4 liegt zwischen
30 der Kathode 5 und der Anode 6.

Für die Füllung des Reaktors notwendige, lageabhängig anzubringende Entlüftungsventile sind als technisch bekannt in den Figuren nicht dargestellt.

35

- 16 -

Bei dem Reaktortyp nach den Fig. 4a und 4b besteht der Außenmantel 7 aus Kunststoff oder Metall. Die Kathode 5 besteht aus einem Zinkgitternetz oder Lochblech, das an der Innenseite des Außenmantels 7 befestigt ist. Die Installation ist in beliebiger Lage möglich, das Entschlammungsventil 3 befindet sich an der tiefsten Stelle. Die Zuführung des Wassers durch den Zufluß 1 erfolgt gemäß Fig. 4a tangential oder gemäß Fig. 4b mit Hilfe ein Drallerzeugers 8.

Die Fign. 5 und 6a bzw. 6b stellen Reaktortypen mit einem zusätzlichen elektrostatischen oder magnetischen Feld dar.

Fig. 5 zeigt einen Reaktortyp mit zusätzlichem elektrostatischem Feld. Der Außenmantel 7 aus Kunststoff oder Metall ist innen mit einer Kathode 5 in Form eines Zinkgitters ausgekleidet. Die Anode 6 besteht aus einem Stab, der in Längsrichtung von einem Ende bis ungefähr zur Hälfte in den Reaktor hineinragt. In Verlängerung der Anode 6 ist ein Stab 9 angebracht, der vollständig isoliert ist. Zwischen diesem Stab 9 und der Kathode 5 wird mittels einer Gleichspannungsquelle 10 eine Hochspannung U_2 angelegt. Die Hochspannung U_2 wird so gewählt, daß im Reaktor ein elektrostatisches Feld mit einer Feldstärke von 50 bis 500 kV/m gebildet ist. Die Installation des Reaktors ist lageunabhängig. Das Entschlammungsventil 3 befindet sich an der tiefsten Stelle und die Zuführung des Wassers über den Zufluß 1 in den Reaktor erfolgt tangential.

Fig. 6a enthält einen Reaktortyp mit zusätzlichem magnetischem Feld. Das Magnetfeld wird durch eine Spule 11 erzeugt, die um den Stutzen des aus Kunst-

- 17 -

stoff bestehenden Zuflusses 1 des Reaktors gewickelt ist und an die durch eine Gleichspannungsquelle 12 eine Spannung U_1 angelegt ist. Der Außenmantel 7 besteht aus Kunststoff oder Metall und ist innen mit einer gitterförmigen Kathode 5 aus Zink ausgekleidet. Die Anode 6 besteht aus einem Stab. Die Installation ist lageunabhängig. In Zuführungsrichtung des Wassers befindet sich hinter dem Zufluß 1 ein Drallerzeuger 8.

Fig. 6b gibt ebenfalls einen Reaktortyp mit zusätzlichem magnetischem Feld wieder. Die Anordnung entspricht im wesentlichen der nach Fig. 6a. Die Anode 6 besteht jedoch aus einem zylinderförmigen Gitternetz oder Lochblech. Das Wasser strömt durch diese Anode 6 in den übrigen Reaktionsraum. Die Installation des Reaktors erfolgt vertikal. Es können mehrere zylinderförmige Anoden 6 nebeneinander angebracht werden.

Fig. 7a zeigt einen Reaktortyp, bei dem eine Anode 13 am Boden des Reaktors als Scheibe, die beispielsweise mit Rillen versehen ist, und eine Kathode 14 am oberen Ende des Reaktors als scheibenförmiges Zinkgitter oder Lochblech angeordnet sind. Der zylinderförmige Außenmantel 7 besteht aus Kunststoff oder isoliertem Metall und ist vertikal angeordnet. Der Zufluß 1 ist so ausgebildet, daß das zugeführte Wasser schräg auf die Anode 13 prallt. Die Abführung des Wassers erfolgt über einen konzentrischen Abfluß 15 oder über einen seitlich angeordneten Abfluß 16.

Fig. 7b zeigt einen Reaktortyp, bei dem das zu behandelnde Wasser durch eine halbkugelförmige bzw. auch als Platte ausgebildete, gitternetz- oder lochblechartige Anode 17 in den Reaktionsraum strömt. Die Ka-

- 18 -

thode 18 kann als Zinkbeschichtung auf der Innenseite des Außenmantels 7 oder als getrenntes Gitter oder Platte ausgebildet sein.

5 Fig. 8a stellt einen Reaktortyp dar, bei dem eine Anode 19 zusätzlich zur Drallerzeugung dient. Die Kathode 20 besteht aus einer Zinkplatte. Der Außenmantel 7 besteht aus Kunststoff oder isoliertem Metall. Die Installation des Reaktors ist lageunabhängig und die Zuführung des Wassers in den Reaktor erfolgt auf der Anodenseite.

10

Der Reaktor nach Fig. 8b entspricht dem nach Fig. 8a. Die Kathode 20 besteht jedoch aus einem Zink-Gitternetz.

15

Bei dem Reaktortyp nach Fig. 8c strömt das Wasser tangential in den Reaktor und prallt dabei schräg auf eine Anode 21, welche mit Rillen versehen sein kann. Die Kathode 22 besteht aus einer Zinkplatte. Der Außenmantel 7 ist aus Kunststoff oder isoliertem Metall gebildet, die Installation des Reaktors erfolgt beliebig.

20

25 Der Reaktor nach Fig. 8d entspricht dem nach Fig. 8c, wobei die Installation jedoch vertikal erfolgt. Die Kathode 22 besteht aus einem Zink-Gitternetz.

Bei dem Reaktor nach Fig. 8e strömt das Wasser durch eine gitternetzartige Anode 23 und trifft dann auf einen Drallerzeuger 24 aus Kunststoff. Die Kathode 25 besteht aus einer Zinkplatte am anderen Ende des zylinderförmigen Außenmantels 7 aus Kunststoff oder isoliertem Metall. Die Installation des Reaktors erfolgt horizontal.

30

35

- 19 -

Fig. 9a zeigt einen Reaktor mit Drallvorrichtung und zusätzlichem elektrostatischem Feld. Der zylindrische Außenmantel 7 besteht aus Kunststoff oder isoliertem Metall. Das Wasser wird tangential in den Reaktor geführt und prallt schräg auf eine plattenförmige Anode 26, welche mit Rillen versehen sein kann. Eine Kathode 27 ist als Drallerzeuger oder Gitter ausgebildet und befindet sich in der Mitte des Reaktors. Zwischen der Kathode 27 und einer kreisförmigen Seitenscheibe 28 auf der Seite des Abflusses 2 ist mittels einer Gleichspannungsquelle 10 eine Hochspannung U_2 angelegt. Die Installation des Reaktors ist lageunabhängig.

Der Reaktor nach Fig. 9b entspricht dem nach Fig. 9a, wobei jedoch die Polung umgekehrt ist. Das Wasser trifft somit zuerst auf die Kathode 29 und die Anode 30 ist in der Mitte des Reaktors als Drallerzeuger oder Gitter angeordnet.

Fig. 9c zeigt einen Reaktor mit Drallvorrichtung und zusätzlichem elektromagnetischem Feld. Der Außenmantel 7 aus Kunststoff ist von der Spule 11 zur Erzeugung des Magnetfeldes umgeben. Das Wasser wird tangential in den Reaktor geführt und prallt schräg auf die plattenförmige Anode 31, die mit Rillen versehen sein kann. Die Kathode 32 befindet sich am anderen Ende des Reaktors, dessen Installation lageunabhängig erfolgen kann.

Fig. 9d stellt wiederum einen Reaktor mit elektrostatischem Feld dar. Ein Rohr 33, durch welches das Wasser fließt, ist durchgehend mit zwei Drähten, die als Anode 34 und Kathode 35 dienen, versehen. Das Rohr 33 ist innerhalb des zylindrischen Außenmantels 7 um

- 20 -

einen Mittelstab 36 gewickelt. Zwischen dem Stab 36 und dem Außenmantel 7 ist mittels der Gleichspannungsquelle 10 eine Hochspannung U_2 gelegt. Die Installation des Reaktors ist lageunabhängig.

5

Die Anordnung aus plattenförmigen Elektroden kann auch mehrstufig hintereinander geschaltet werden, wobei die Feldrichtungen einander abwechselnd angeordnet sind (Fig. 10).

10

Durch einen hohen Wasserdruck im Reaktor kann bei gegebener Temperatur die Löslichkeit des Sauerstoffs im Wasser erhöht werden. Hierdurch wird eine Gasbildung verstärkt vermieden. Dies stellt eine Möglichkeit zur Erhöhung der Grenzenergie der aktivierten Elektronen dar.

15

Unter "Wasser" werden auch wäßrige Lösungen verstanden, die neben Schadstoffen auch Nährstoffe oder neutrale Stoffe gelöst enthalten.

20

Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung von mit Mikroorganismen und/oder Schadstoffen belastetem Wasser, bei dem
5 zwischen einer Anode und einer Kathode ein elektrischer Gleichstrom durch das Wasser hindurchgeführt wird,
dadurch gekennzeichnet,
daß eine mit einer Titandioxid enthaltenden Beschichtung versehene Anode verwendet wird, daß
10 die Stärke des Gleichstroms so eingestellt wird, daß eine Ladungsmenge von 30 bis 60 Coulomb pro Liter Wasser erzeugt wird, und daß eine Vermehrung des gelösten Sauerstoffs um 0,5 mg/l bis
15 1,8 mg/l im Wasser durch entsprechende Wahl des Anodenmaterials erreicht wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasser zusätzlich mit Ultraschall
20 behandelt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Produkt aus Stromdichte an der Anode und elektrischer Ladungsmenge im Wasser konstant gehalten wird.
25
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Mindeststromdichte an der Anode 1 mA/cm² beträgt.
30
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Stromdichte an der Anode im Bereich zwischen 1 mA/cm² und 20 mA/cm² liegt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Stromdichte an der Anode im Bereich zwischen 4 mA/cm^2 und 10 mA/cm^2 liegt.
- 5 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Spannung zwischen Anode und Kathode im Bereich zwischen 2 V und 36 V liegt.
- 10 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Spannung zwischen Anode und Kathode im Bereich zwischen 2,5 V und 8 V liegt.
- 15 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlungsdauer 2 bis 18 s, vorzugsweise etwa 10 s beträgt.
- 20 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das behandelte Wasser zusätzlich einem elektrostatischen Feld ausgesetzt wird.
- 25 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das elektrostatische Feld eine Stärke von 50 bis 500 kV/m hat.
- 30 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das behandelte Wasser zusätzlich durch ein magnetisches Feld vorbehandelt wird.
- 35 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das magnetische Feld eine Flußdichte bis $6 \cdot 10^{-3}$ Tesla hat.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß dem zu behandelnden Wasser zusätzlich Oxidationsmittel zugesetzt werden.
- 5
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß H_2O_2 und/oder ClO_2 zugesetzt werden.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß dem zu behandelnden Wasser Flockungsmittel zugesetzt werden.
- 10
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Durchlauf des zu behandelnden Wassers zwischen $0 \text{ m}^3/\text{h}$ und $1500 \text{ m}^3/\text{h}$ liegt.
- 15
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Stromdichte periodisch auf einen Wert im Bereich zwischen etwa $0,01 \text{ mA/cm}^2$ und 2 mA/cm^2 herabgesetzt wird.
- 20
19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Stromdichte periodisch auf einen Wert im Bereich zwischen etwa $0,05 \text{ mA/cm}^2$ und $0,8 \text{ mA/cm}^2$ herabgesetzt wird.
- 25
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Stromstärke kurzzeitig sprunghaft erhöht wird.
- 30
21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Erhöhung auf etwa das 4- bis 10-fache erfolgt.
- 35

22. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Anode aus Titan besteht und an der Oberfläche eine durch thermische Behandlung verdickte Schicht aus Titandioxid enthält.
23. Vorrichtung nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Anode an der Oberfläche mindestens 10 bis 40 g/m² Iridium und Kobalt (weniger als 10 % des Iridiums) enthält.
24. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathode aus Zink besteht oder mit Zink beschichtet ist.
25. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß sie zur Erzeugung einer Drallströmung des zu behandelnden Wassers ausgebildet ist.
26. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche der Elektroden zur Förderung des Gastransportes und zur Bildung örtlicher Turbulenzen uneben ausgestaltet ist.
27. Vorrichtung nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektroden als Lochblech oder gitter- oder siebförmig ausgebildet sind.

Fig. 1

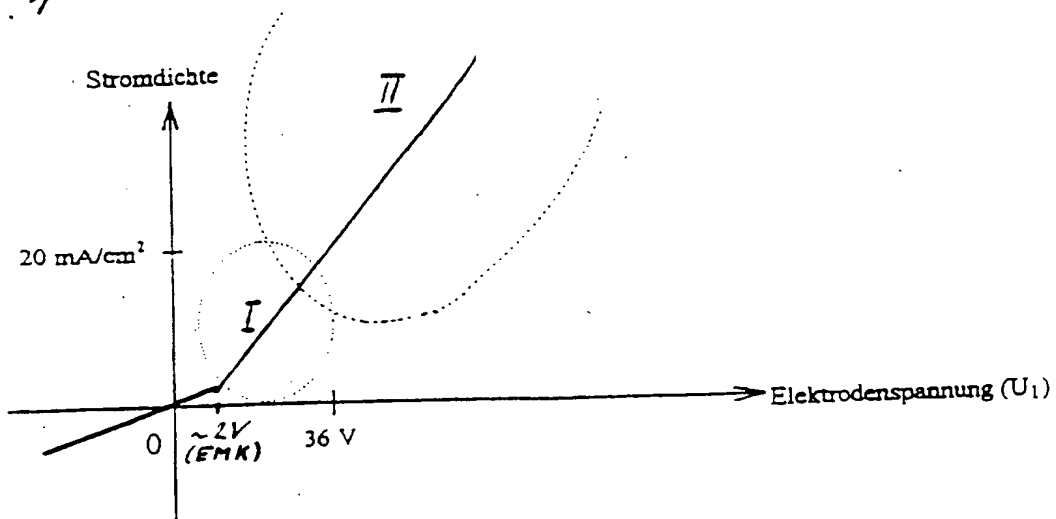
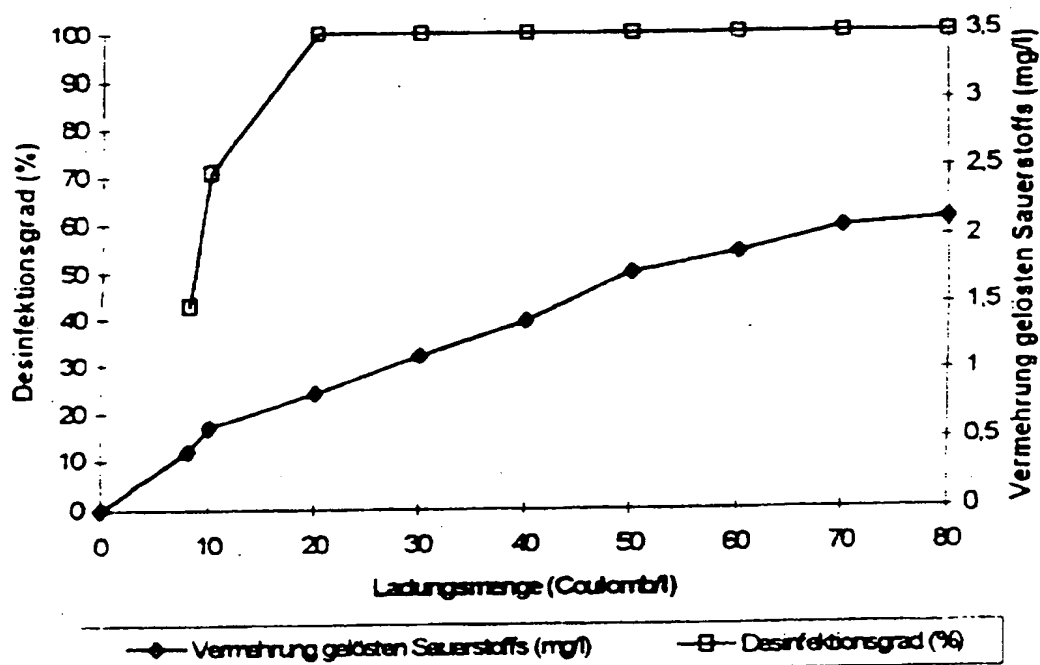


Fig. 2



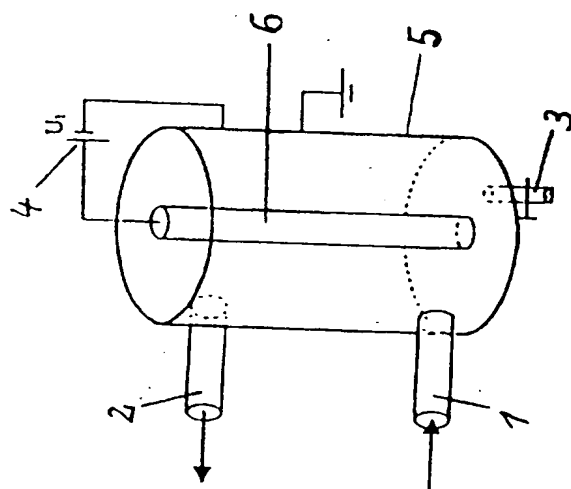


Fig. 3

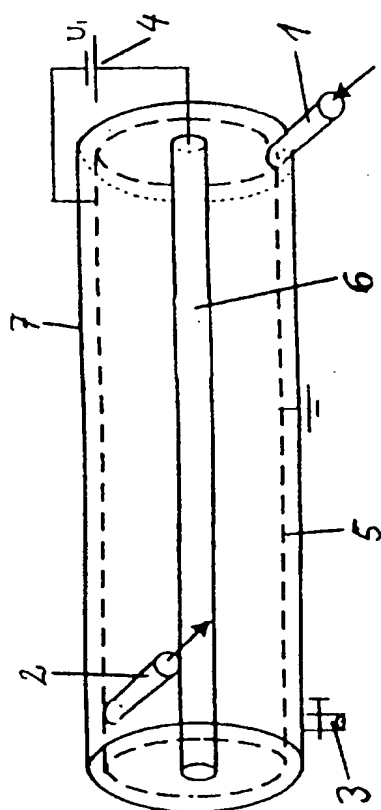


Fig. 4a

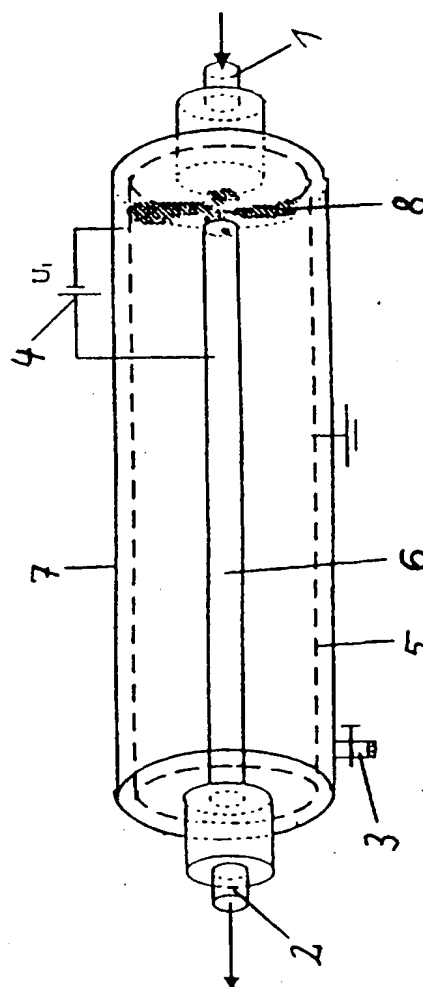


Fig. 4b

Fig. 5

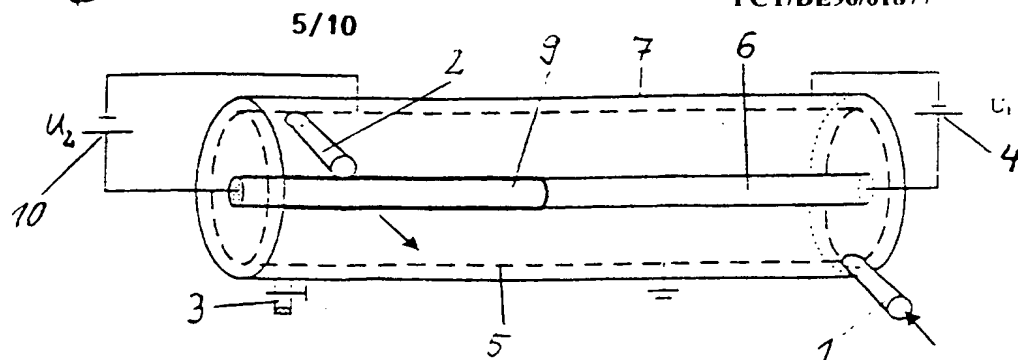


Fig. 6a

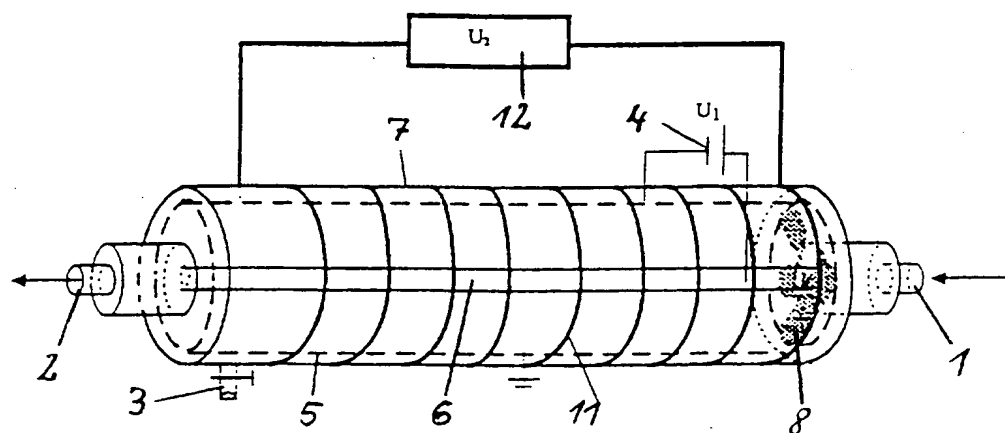
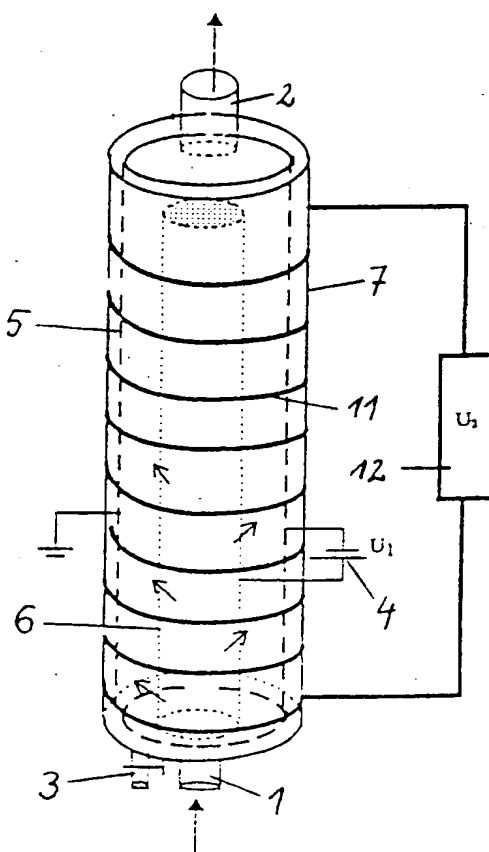


Fig. 6b



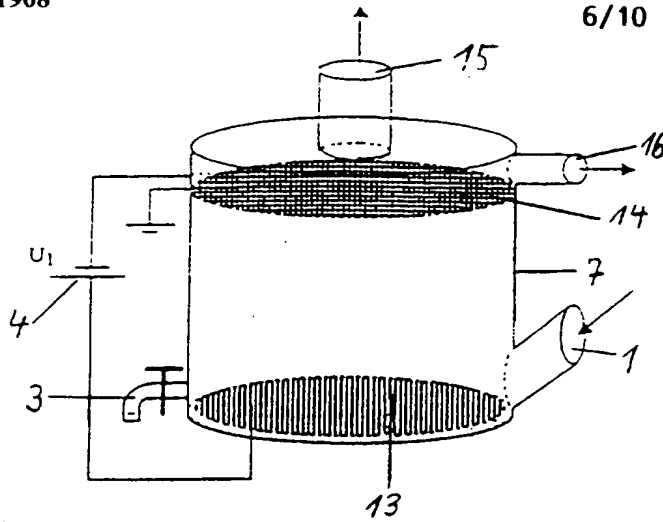


Fig. 7a

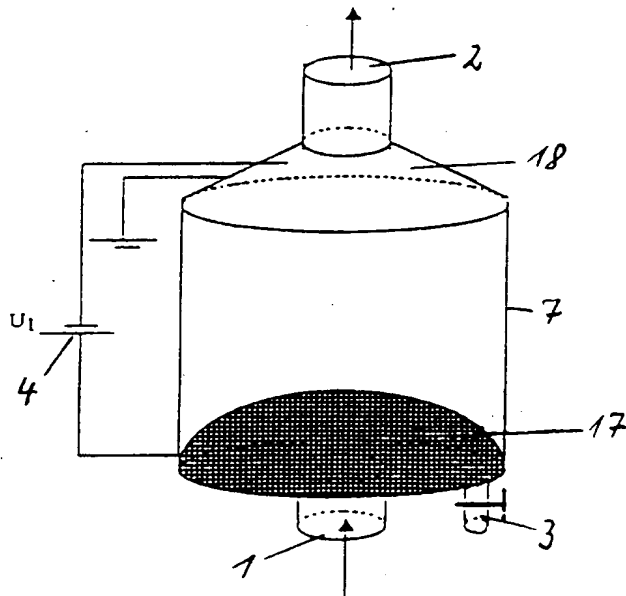
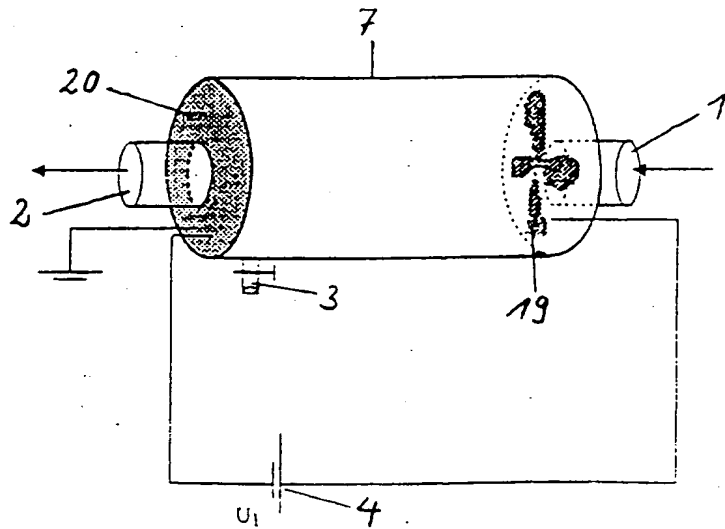


Fig. 7b

Fig. 8a



7/10

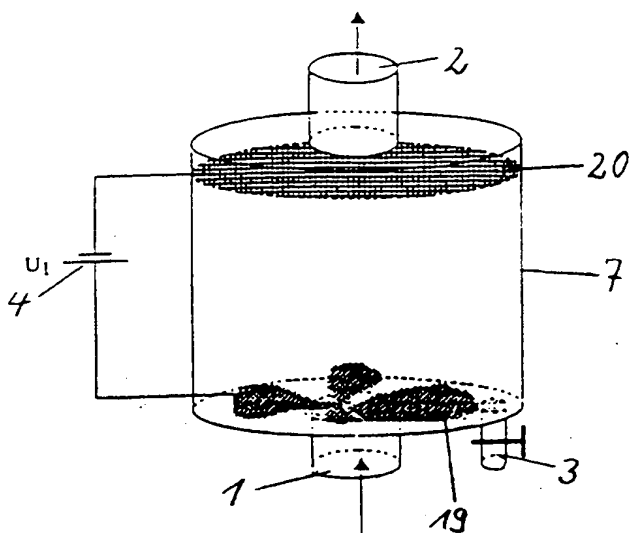


Fig. 8b

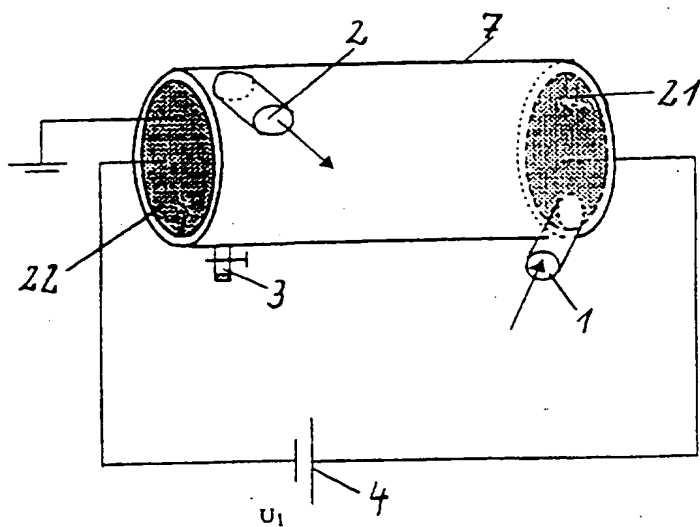


Fig. 8c

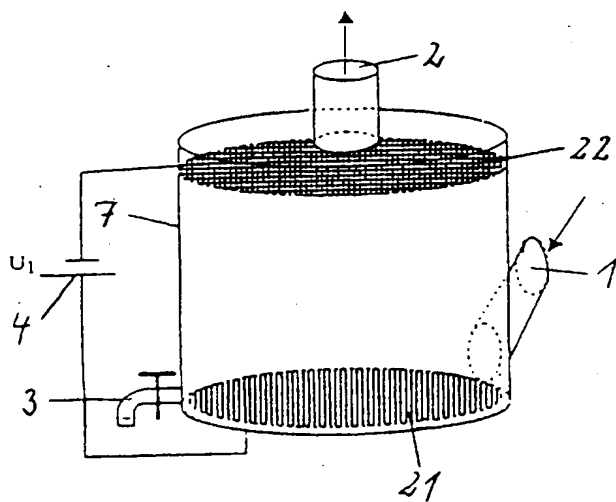


Fig. 8d

Fig. 8e

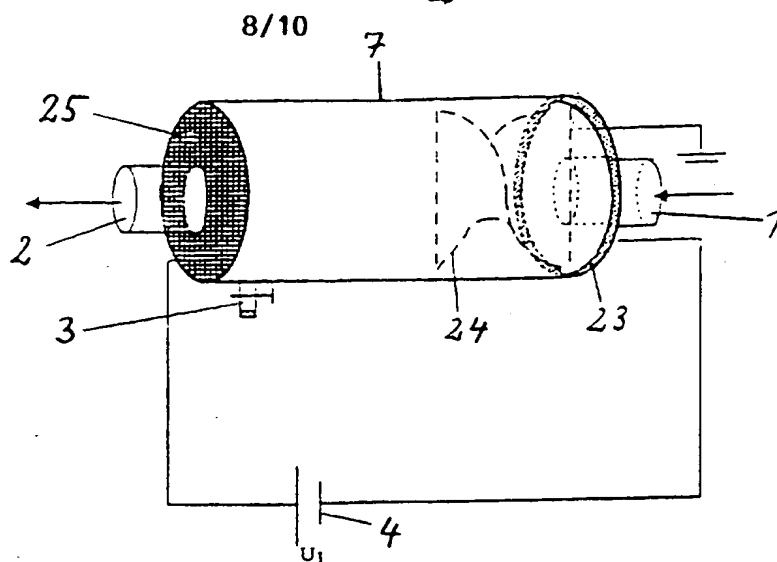


Fig. 9a

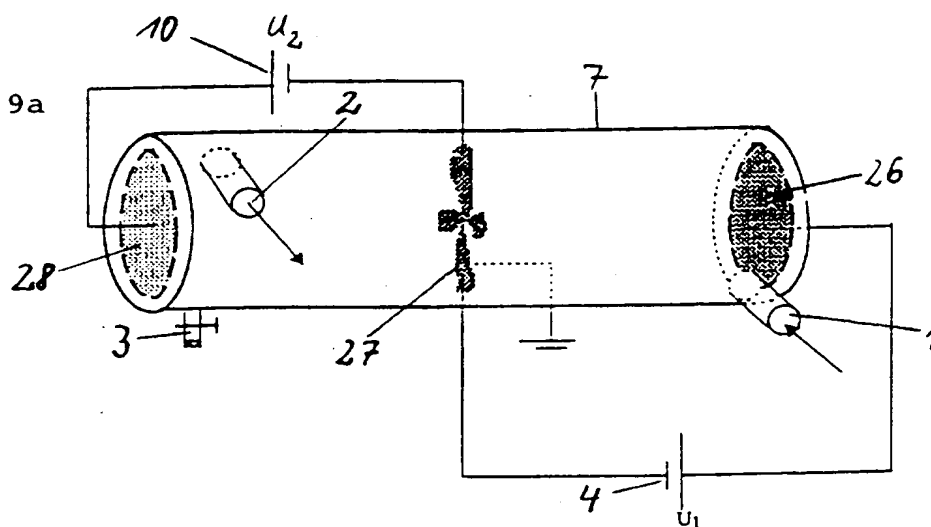


Fig. 9b

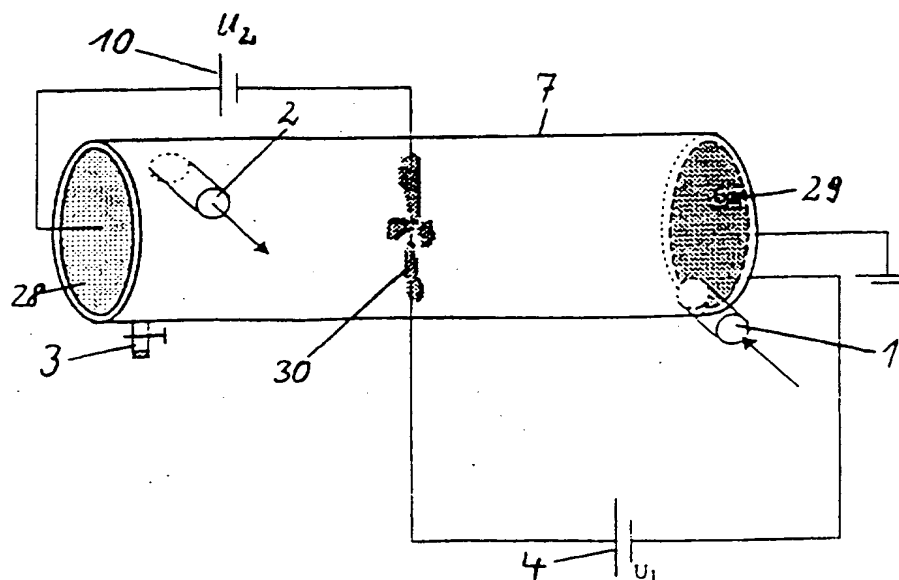


Fig. 9c

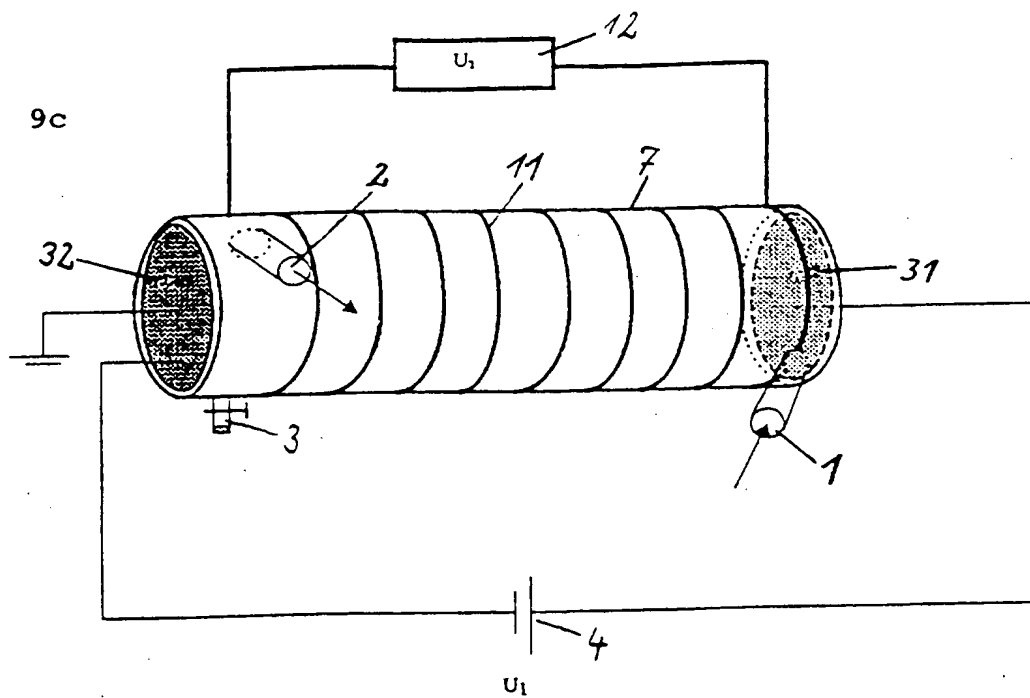


Fig. 9a

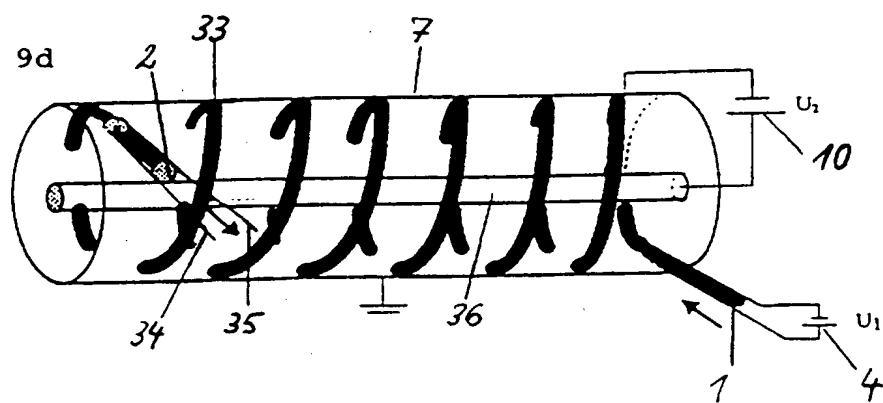
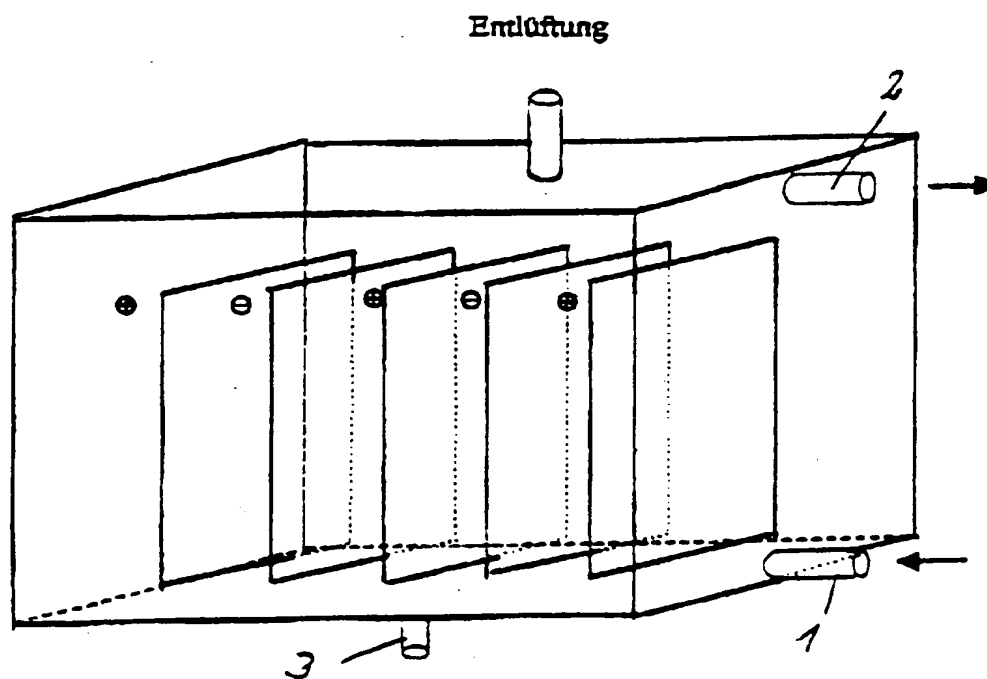


Fig. 10



PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C02F 1/36, 1/48		A3	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/11908
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	3. April 1997 (03.04.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE96/01877		(74) Anwalt: BUTENSCHÖN, BERGMANN, NÖTH, REITZLE, GRAMBOW, KRAUS; Kurfürstendamm 170, D-10707 Berlin (DE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 25. September 1996 (25.09.96)			
(30) Prioritätsdaten: 195 37 497.5 25. September 1995 (25.09.95) DE		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, ARIPO Patent (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): THE NATIONAL ENGINEERING RESEARCH CENTER FOR URBAN POLLUTION CONTROL [CN/CN]; Tongji- University, Siping Road 1239, Shanghai 200092 (CN).		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht: Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.	
(71)(72) Anmelder und Erfinder: GAO, Yuan [DE/DE]; Akazien- strasse 6, D-10823 Berlin (DE).		(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchen- berichts: 24. April 1997 (24.04.97)	
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GAO, Tingyao [CN/CN]; Apartment 5, Tongji Xincun No. 341, Shanghai 200092 (CN). HAN, Baiping [CN/CN]; Apartment 401, Tongji Xincun No. 571, Shanghai 200092 (CN). ZHANG, Desheng [CN/CN]; Apartment 2, Tongji Xincun No. 613, Shanghai 200092 (CN). LI, Jie [CN/CN]; Apartment 2, Tongji Xincun No. 715, Shanghai 200092 (CN).			
(54) Title: PROCESS AND DEVICE FOR TREATING WATER CONTAMINATED WITH MICRO-ORGANISMS AND/OR HARMFUL POLLUTANTS			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR BEHANDLUNG VON MIT MIKROORGANISMEN UND/ODER SCHADSTOFFEN BELASTETEM WASSER			
(57) Abstract			
<p>The disclosure relates to a process for treating water contaminated with micro-organisms and/or harmful pollutants. A direct current is passed through the water between an anode and a cathode. The anode is provided with a coating containing titanium dioxide. The direct current is set to give a charge of 30 to 60 Coulomb per litre of water. The direct current has a catalytic effect promoting the loss of electrons from the titanium dioxide and the formation of oxygen radicals in the water. The process has a deposition effect promoting the disinfection of the water. The duration of that effect is proportional to the total electrical charge. The process also increases the quantity of dissolved oxygen in the water, which should be between 0.5 and 1.8 mg/l and is dependent specifically on the total charge in the water and on the anode material. Another effect of the process is a dramatic reduction in hard lime deposits on the cathode and in the water system as a whole.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Es wird ein Verfahren zur Behandlung von mit Mikroorganismen und/oder Schadstoffen belastetem Wasser beschrieben. Hierbei wird ein elektrischer Gleichstrom zwischen einer Anode und einer Kathode durch das Wasser hindurchgeführt. Die Anode weist eine Titandioxid enthaltende Beschichtung auf. Die Stärke des Gleichstroms wird so eingestellt, daß eine Ladungsmenge von 30 bis 60 Coulomb pro Liter Wasser erzeugt wird. Der Gleichstrom hat eine Katalysewirkung für den Austritt von Elektronen aus dem Titandioxid und für die Bildung von Sauerstoffradikalen im Wasser. Das Verfahren hat eine Depotwirkung für die Desinfektion des Wassers. Die Dauer der Depotwirkung ist proportional zu der elektrischen Ladungsmenge. Mit dem Verfahren wird auch eine Vermehrung des im Wasser gelösten Sauerstoffs erreicht. Diese soll zwischen 0,5 und 1,8 mg/l Wasser betragen und ist insbesondere von der Ladungsmenge im Wasser und dem Anodenmaterial abhängig. Weiterhin wird durch das Verfahren die Bildung von hartem Kalk an der Kathode sowie im gesamten Wassersystem stark herabgesetzt.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National application No.

PCT/DE 96/01877

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC6: C02F 1/36, C02F 1/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC6: C02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

DIALOG: WPI, CLAIMS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO, A1, 8501965 (HERAEUS-ELEKTRODEN GMBH) 9 May 1985 (09.05.85), page 5, line 3 - page 6, line 15; page 9, line 17 - page 11, line 11, claims 1-5	1,3-9,17, 22-27
Y		2, 10-16 18-21
X	Derwent's abstract, Nr 91- 93709/13, week 9113, ABSTRACT OF SU, 1583361 (AS USSR BIOCHEM MI GROORG), 7 August 1990 (07.08.90)	1,3-6,17
Y	DE, B2, 2555175 (VEREINIGTE ÖSTERREICHISCHE EISEN- UND STAHLWERKE - ALPINE MONTAN AG), 19 August 1976 (19.08.76), column 4, line 13 - line 27, figure 1	2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 February 1997 (28.02.97)

Date of mailing of the international search report

18 March 1997 (18.03.97)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCTDE 96/01877

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP, A1, 0577871 (SARTORI, HELFRED E.), 12 January 1994 (12.01.94), claims 1,8,12 --	2,10-15
Y	FR, A1, 2697950 (MERCIER, DOMINIQUE), 13 May 1994 (13.05.94), page 2, line 7 - page 3, line 15 --	18-21
Y	DE, A1, 2500455 (SWIFT & CO.), 7 August 1975 (07.08.75), claims 6-11 --	16
A	----- --	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/DE 96/01877

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A1- 8501965	09/05/85	AU-B- 568172	17/12/87
		AU-A- 3614484	22/05/85
		CA-A- 1265471	06/02/90
		DE-A, C- 3339566	09/05/85
		EP-A, B- 0140287	08/05/85
		JP-T- 61500321	27/02/86
DE-B2- 2555175	19/08/76	AT-A, B- 333674	10/12/76
		CH-A- 598144	28/04/78
EP-A1- 0577871	12/01/94	CA-A- 2056244	27/05/93
		US-A- 5130032	14/07/92
FR-A1- 2697950	13/05/94	WO-A- 9531405	23/11/95
DE-A1- 2500455	07/08/75	CA-A- 1069856	15/01/80
		FR-A, B- 2259793	29/08/75
		GB-A- 1484974	08/09/77
		JP-A- 50109167	28/08/75
		SE-A- 7501116	04/08/75
		US-A- 4012319	15/03/77

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPC6: C02F 1/36, C02F 1/48

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPC6: C02F

Recherte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

DIALOG: WPI, CLAIMS

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO, A1, 8501965 (HERAEUS-ELEKTRODEN GMBH), 9 Mai 1985 (09.05.85), Seite 5, Zeile 3 - Seite 6, Zeile 15; Seite 9, Zeile 17 - Seite 11, Zeile 11, Ansprüche 1-5	1, 3-9, 17, 22-27
Y	--	2, 10-16, 18-21
X	Derwent's abstract, Nr 91- 93709/13, Woche 9113, ABSTRACT OF SU, 1583361 (AS USSR BIOCHEM MI GROORG), 7 August 1990 (07.08.90)	1, 3-6, 17
Y	DE, B2, 2555175 (VEREINIGTE ÖSTERREICHISCHE EISEN- UND STAHLWERKE - ALPINE MONTAN AG), 19 August 1976 (19.08.76), Spalte 4, Zeile 13 - Zeile 27, Figur 1	2

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen.☒ Siehe Anhang Patentfamilie.

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die auf einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindender Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindender Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28 Februar 1997

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

18.03.97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde



Europäisches Patentamt, P. B. 5818 Patentlaan 2
NL-2230 HV Rijswijk
Tel.: +31-70 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: +31-70 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ulf Nyström

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 96/01877

C (Fortsetzung). ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP, A1, 0577871 (SARTORI, HELFRED E.), 12 Januar 1994 (12.01.94), Ansprüche 1,8,12 --	2,10-15
Y	FR, A1, 2697950 (MERCIER, DOMINIQUE), 13 Mai 1994 (13.05.94), Seite 2, Zeile 7 - Seite 3, Zeile 15 --	18-21
Y	DE, A1, 2500455 (SWIFT & CO.), 7 August 1975 (07.08.75), Ansprüche 6-11	16
A	----- --	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE 96/01877

Im Recherchenbericht angefurtes Patentdokument		Datum der Veroffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veroffentlichung
WO-A1-	8501965	09/05/85	AU-B-	568172	17/12/87
			AU-A-	3614484	22/05/85
			CA-A-	1265471	06/02/90
			DE-A,C-	3339566	09/05/85
			EP-A,B-	0140287	08/05/85
			JP-T-	61500321	27/02/86

DE-B2-	2555175	19/08/76	AT-A,B-	333674	10/12/76
			CH-A-	598144	28/04/78

EP-A1-	0577871	12/01/94	CA-A-	2056244	27/05/93
			US-A-	5130032	14/07/92

FR-A1-	2697950	13/05/94	WO-A-	9531405	23/11/95

DE-A1-	2500455	07/08/75	CA-A-	1069856	15/01/80
			FR-A,B-	2259793	29/08/75
			GB-A-	1484974	08/09/77
			JP-A-	50109167	28/08/75
			SE-A-	7501116	04/08/75
			US-A-	4012319	15/03/77
